

# 高分子ナノ薄膜・ナノ粒子ハイブリッド組織体の自在構築

著者	宮下 徳治
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/41606">http://hdl.handle.net/10097/41606</a>



# 高分子ナノ薄膜・ナノ粒子ハイブリッド組織体の自在構築

課題番号： 14205130

平成14年度～平成16年度科学研究費補助金（基盤研究(A)(2)）  
研究成果報告書

平成17年3月

研究代表者 宮 下 徳 治  
(東北大学 多元物質科学研究所 教授)

## 1. はしがき

近年、金属、シリカなどの無機材料によるナノ粒子と機能性有機分子の無機-有機ハイブリッド型複合体による新規な材料の開発が注目されている。その際、ナノ粒子の配列の制御が重要課題であり、例えば自己組織化単分子膜（SAM）や交互吸着（Layer-by-Layer）膜などによる配列制御が精力的に研究されている。

我々はこれまでさまざまな機能団を共重合法によりアクリルアミド系高分子 Langmuir-Blodgett（LB）膜中に導入し、その機能性について分光学的、あるいは電気化学的に評価を行ってきた。その中でも強調すべき点は各機能性分子が 1.0nm から 1.8nm の擬 2 次元平面内に均一にしきつめられた単分子膜を作製できるということである。最近ではこのような高分子 LB 膜をさして、高分子ナノシートと呼んでいる。高分子ナノシートをボトムアップ的に組織化した高分子ナノ組織体は従来のバルク薄膜と異なり、界面において文字通り分子レベルのやりとりが行われ、現象的にも学問的にも興味深い。LB 法の最大の特徴は高密度に充填された単分子膜を任意の順序で固体基板上に積み上げることができることである。現在、にわかに注目されている自己組織化膜のような吸着膜と大きく異なる点である。さらにサブナノメートルのオーダーで膜厚を制御することが出来る。これは界面における電子移動やエネルギー移動などの素過程の解明、あるいは光、電子情報収集の高効率化にむけた分子設計の点で威力を発揮するであろう。

本申請研究は、高分子ナノシートをベースとした機能合目的な自在組織化技術の確立および具体的なアウトプットとして、ナノ粒子のハイブリッドデバイス、有機 FET、有機超薄膜キャパシター、診断用センサーデバイスへの展開をも強力に進めることを念頭においている。さらに新たな展開として、分子同士の接合だけではなく、分子・ナノ粒子を融合したハイブリッド素子および高分子・金属・セラミックス・生体機能分子団などの多様な物質群のハイブリッド集積を目指した自在に多元的に集積する自在集積ハイブリッドナノテクノロジーの基盤技術確立し、ナノレベルの集積でテーラメイドのセンチメートルサイズのデバイス作製を目指したものである。金属・半導体などの導電性、多電子性、またタンパク、酵素などの高次多機能性など優れた機能をバルク単体としてでなく、ナノ粒子として我々の高分子ナノ薄膜と融合ハイブリッド化した新たなナノハイブリッド素子開発のための要素技術であるハイブリッド自在構築法の基盤技術確立を推進することを提案することを目的とした。

当初の研究計画はおおむね順調に進行した。すなわち、ナノレベルでの組織化を通し、世界で初めて高分子ナノシートによる光駆動型の論理演算素子の開発に成功した。また、ナノ物質群の配列制御に関しては、金属ナノ粒子を高分子ナノシート

により自在集積化できることを示すことができた。さらには、高分子ナノシートによるナノコーティングに関する技術を確立することにも成功した。本研究を通じて、究極の夢である高分子ナノシートによるナノデバイスへの展望へとつながることを期待する。

2. 研究組織

研究代表者： 宮下 徳治 (東北大学多元物質科学研究所 教授)

研究分担者： 青木 純 (東北大学多元物質科学研究所 講師  
(現 名古屋工業大学大学院工学研究科 助教授))

三ツ石 方也 (東北大学多元物質科学研究所 助教授)

松井 淳 (東北大学多元物質科学研究所 助手)

三箇山 毅 (東北大学多元物質科学研究所 助手)

3. 交付決定額

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 14 年度	2 7, 9 0 0	8, 3 7 0	3 6, 2 7 0
平成 15 年度	9, 5 0 0	2, 8 5 0	1 2, 3 5 0
平成 16 年度	3, 6 0 0	1, 0 8 0	4, 6 8 0
総計	4 1, 0 0 0	1 2, 3 0 0	5 3, 3 0 0

4. 研究発表

(1) 学会誌等

(1) Masaya Mitsuishi, Tomohiro Tanuma, Jun Matsui, and Tokuji Miyashita  
Molecular orientation of azobenzene chromophores in ultrathin polymer nanosheets studied by attenuated total reflection spectroscopy  
*Talanta*, 65, 1091-1096 (2005).

(2) Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Atsushi Aoki, and Tokuji Miyashita  
Molecular Optical Gating Devices Based on Polymer Nanosheets Assemblies  
*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3708-3709 (2004).



- (3) Mohammad Aminuzzaman, Yuko Kado, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita  
Immobilization of a fluorinated polymer Langmuir-Blodgett monolayer on a solid substrate  
for surface nanocoating  
*J. Mater. Chem.*, 14, 3014-3018 (2004).
- (4) Hiroto Kudo, Kouji Mitani, Tadatomi Nishikubo, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita  
The Synthesis and Photo-induced Deprotection Reaction of Calix[4]resorcinare Containing *t*-  
Butyl Ester Moieties  
*Bull. Chem. Soc. Jpn*, 77, 819-826 (2004).
- (5) Tiesheng Li, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita  
Ultrathin Polymer Langmuir-Blodgett Films for Microlithography  
*Thin Solid Films*, 446, 138-142 (2004).
- (6) 宮下 徳治、三ツ石 方也  
Langmuir-Blodgett 法による有機-無機ナノハイブリッド集積体の構築  
セラミックス 39, 102-106 (2004).
- (7) 宮下 徳治  
高分子ナノシートを集積したソフトナノデバイスの構築  
ネットワークポリマー 25, 34-43 (2004).
- (8) 松井 淳、三ツ石 方也、宮下 徳治  
高分子ナノシートの自在集積法とハイブリッドナノ材料への展開  
金属 74, 920-925 (2004).
- (9) Jun Matsui, Kenichi Abe, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita  
Tailor-made Control of Fluorescence in an Array of Polymer Nanosheets for Optical Memory  
Application  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 424, 187-194 (2004).
- (10) Masaya Mitsuishi, Masahiko Mihashi, Mohammad Aminuzzaman, and Tokuji  
Miyashita  
Surface modification of microchannels with fluorinated Polymer Langmuir-Blodgett Films

*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 424, 273-277 (2004).

(11) Yohko Gotoh, Shingo Niimi, Takao Hayakawa, Tokuji Miyashita

Preparation of lactose-silk fibroin conjugates and their application as as scaffold for hepatocyte attachment

*Biomaterials*, 25, 1131-1140 (2004)

(12) Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Atsushi Aoki, and Tokuji Miyashita

Optical Logic Operation Based on Polymer Langmuir-Blodgett-Film Assembly

*Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2272-2275 (2003).

(13) Yuko Kado, Atsushi Aoki, and Tokuji Miyashita

Nanosurface Modification Using Reactive Langmuir-Blodgett Films

*Int. J. Nanoscience*, 1, 637-640 (2003).

(14) Norie Tsuboya, Ryo Hamasaki, Masateru Ito, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita and Yoshinori Yamamoto

Nonlinear optical properties of novel fullerene-ferrocene hybrid molecules

*J. Mater. Chem.*, 13, 511-513 (2003)

(15) Tiesheng Li, Jinfeng Chen, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita

Photolithographic properties of ultrathin polymer Langmuir-Blodgett films containing anthracene moieties

*J. Mater. Chem.*, 13, 1565-1569 (2003).

(16) Hiroyuki Tanaka, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita

Tailored-Control of Gold Nanoparticle Adsorption onto Polymer Nanosheets

*Langmuir*, 19, 3103-3105 (2003).

(17) Yuliono Budianto, Atsushi Aoki, and Tokuji Miyashita

Ultrathin Polymer Film Capacitor Composed of Poly(N-alkylacrylamide) Langmuir-Blodgett Films

*Macromolecules*, 36, 8761-8765 (2003).

(18) Mohammad Aminuzzaman, Yuko Kado, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita

Preparation and Characterization of Poly(N-1H,1H-pentadecanfluorooctylmethacrylamide)  
Langmuir-Blodgett Film  
*Polym. J.*, 35, 785-790 (2003).

(19) Fengqiu Fan and Tokuji Miyashita  
Tribology of fluorinated polymer Langmuir-Blodgett films on hard disk  
*Thin Solid Films*, 434, 239-243 (2003).

(20) Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita  
高分子ナノ組織体界面におけるピレン分子の光物理学挙動  
高分子論文集, 60, 673-681 (2003).

(21) 角 裕子、宮下 徳治  
反応性高分子ナノシートを用いたナノコーティングフィルム  
接着, 47, 508-512 (2003).

(22) 青木 純、宮下 徳治  
N-アルキルアクリルアミド系高分子LB膜を用いたフィルムキャパシター  
大容量キャパシター技術と材料 II (CMC 出版), 220-226 (2003).

(23) 宮下 徳治、三ツ石 方也  
高分子ナノシートを基盤とした分子系ナノデバイス  
未来材料, 3, 30-35 (2003).

(24) Masaya Mitsuishi, Tiesheng Li, and Tokuji Miyashita  
Surface Plasmon Characterization of Positive-tone Photoimaging in Polymer Langmuir-  
Blodgett Films  
*Langmuir*, 18, 10035-10038 (2002).

(2) 口頭発表

#### 1. 国内 招待講演

(1) Tokuji Miyashita  
Organization of Polymer Nano-sheet and Application to Nanodevices

第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム, Tokyo (2004.12.23-2004.12.24)

(2) 宮下 徳治

高分子ナノシートを用いたナノ接着剤の開発

日本接着学会東北支部キックオフシンポジウム, 米沢市 (2004.11.12)

(3) 三ツ石 方也

高分子ナノシートと金属ナノ粒子によるハイブリッドナノ集積体の構築

第 1 回ナノテクノロジーセンター研究会～ナノ材料形成・ナノデバイス評価技術～,  
茨木市,(2004.11.15-2004.11.16)

(4) 三ツ石 方也

界面を利用した高分子ナノシートの光機能化

第 32 回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, 岩手県松尾村,(2004.8.25-  
2004.8.27)

(5) 宮下 徳治, 三ツ石 方也

高分子ナノシートを用いたナノ領域センシングの可視化

第 32 回可視化シンポジウム, 東京都 (2004.7.19-2004.7.21)

(6) 宮下 徳治

高分子ナノ組織体を用いた機能界面の構築

光反応・電子用材料研究会, 東京都 (2004.5.18)

(7) 宮下 徳治

高分子ナノシートのセンシングナノデバイスへの展開

高分子と水・分離に関する研究会, 東京都 (2004.3.23)

(8) 三ツ石 方也

高分子ナノ材料とその性質-光機能を中心として-

高分子の崩壊と安定化研究会, 八王子市 (2004.3.16)

(9) 宮下 徳治

高分子ナノシートのセンシングナノデバイスへの応用

高分子学会研究会, 東京都目黒区 (2004.3.23)

(10) 宮下 徳治

光電変換機能を有する高分子ナノ組織体

武蔵工業大学学術フロンティア第1回シンポジウム, 東京都世田谷区 (2004.3.16)

(11) 宮下 徳治

光・電子機能を中心とした分子系ナノデバイス

平成15年度第1回東海シンポジウム, 名古屋市 (2004.1.29)

(12) 宮下 徳治

高分子ナノシートを基盤とするボトムアップ型のナノテクノロジー

第53回ネットワークポリマー講演討論会, 神奈川県横浜市 (2003.10.23)

(13) 宮下 徳治

高分子ナノ集積体によるソフトナノデバイスの創製

第46回放射線化学討論会, 神奈川県箱根町 (2003.9.15)

(14) 宮下 徳治

高分子ナノシートを基盤とする分子系ナノデバイス

2003年度第1回ナノ高分子ワークショップ, 静岡県三島市 (2003.8.29)

(15) 宮下 徳治

高分子LB膜ナノシートを用いた機能化表面の作成～SAMとの比較を含めて～  
ポリマーフロンティア21, 東京都目黒区 (2003.4.11)

(16) 三ツ石 方也

表面プラズモン場による高分子ナノ集積体の光電流増幅

バイオフィotonics若手ワークショップ, つくば (2003.3.26)

(17) 青木 純, 宮下 徳治

N-アルキルアクリルアミド系高分子LB膜を用いたフィルムキャパシタ

キャパシタ技術平成15年度第1回研究会, 吹田市 (2003.1.24)

(18) 宮下 徳治

高分子ナノシートを基盤とする多元ナノ材料

第 14 回傾斜機能材料国内シンポジウム, 愛知県名古屋市 (2002.11.19)

(19) 松井 淳, 三ツ石 方也, 青木 純, 宮下 徳治

光機能性高分子ナノシートの発光特性とデバイスへの展開

2002 年高分子学会東北支部研究発表会, 宮城県仙台市 (2002.11.21)

(20) 宮下 徳治

分子系ナノデバイス創製に向けたナノ領域材料評価への期待

第 46 回日本学術会議材料研究連合講演会, 京都市 (2002.9.18)

2. 国内 一般講演

(1) 三ツ石 方也, 田中 宏幸, 宮下 徳治

金属ナノ粒子と高分子ナノシートからなるハイブリッドナノ集積体

第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム, 東京 (2004.12.23-2004.12.24)

(2) 丹羽 広治, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

光機能性高分子ナノシートによるプラスチックファイバーセンサーの開発

第 4 回多元物質科学研究所研究発表会, 仙台 (2004.12.3)

(3) 阿部 健一, 松井 淳, 三ツ石 方也, 青木 純, 宮下 徳治

レドックス性ポリマーナノシートを用いた光電変換素子の作製

第 4 回多元物質科学研究所研究発表会, 仙台 (2004.12.3)

(4) 松井 淳, 三ツ石 方也, 青木 純, 宮下 徳治

高分子 LB 膜層間での光誘起電子移動を利用した光駆動型論理演算素子

多元ナノ材料研究センターシンポジウム, 仙台 (2004.11.29)

(5) 久保田 康介, 角 裕子, 宮下 徳治

反応性高分子ナノシートをテンプレートとする無電解メッキ法の検討

2004 高分子学会東北支部研究発表会, 米沢 (2004.11.18-2004.11.19)

(6) 佐藤 吉隆, 松井 淳, 三箇山 毅, 宮下 徳治

導電性高分子ナノシートを用いた電気化学的有機トランジスタの作製

2004 高分子学会東北支部研究発表会, 米沢 (2004.11.18-2004.11.19)

(7) 石藤 美紀, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

高分子ナノシートによる非線形光学材料の作製

2004 高分子学会東北支部研究発表会, 米沢 (2004.11.18-2004.11.19)

(8) 久保田 康介, 角 裕子, 宮下 徳治

反応性高分子ナノシートを用いた無電解メッキ

平成 16 年度化学系学協会東北大会, 盛岡市 (2004.9.17-2004.9.19)

(9) 佐藤 吉隆, 松井 淳, 三箇山 毅, 宮下 徳治

導電性高分子ナノシートの電気化学的ドーブを利用した有機 FET 型素子の構築

平成 16 年化学系学協会東北大会, 盛岡 (2004.9.17-2004.9.19)

(10) 松井 淳, 佐藤 吉隆, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

高分子ナノシートキャパシタの光インピーダンス制御

平成 16 年度化学系学協会東北大会, 盛岡 (2004.9.17-2004.9.19)

(11) 三ツ石 方也, 宮下 徳治, 吉村 朋範, 亀山 紘

高分子ナノシートによる半導体ナノ粒子の固定化およびその発光特性

平成 16 年度化学系学協会東北大会, 盛岡市 (2004.9.17-2004.9.19)

(12) 角 裕子, モハンマド アミヌザマン, 三ツ石 方也, 宮下 徳治, 青木 純

反応性ポリマーナノシートを用いたナノ界面の構築とその応用

第 53 回高分子討論会, 札幌 (2004.9.15-2004.9.17)

(13) 田中 宏幸, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

高分子ナノシートを用いた金属ナノ粒子-ルテニウム錯体ハイブリッド集積体の構築  
とその応用

第 53 回高分子討論会, 札幌 (2004.9.15-2004.9.17)

(14) 丹羽 広治, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

高分子ナノシートによる表面装飾型光ファイバーセンサーの開発

第 53 回高分子討論会, 札幌 (2004.9.15-2004.9.17)

(15) 三箇山 毅, 宮下 徳治, 飯田 浩史, 南後 守

光合成反応中心タンパク分子の基板への固定と導電性原子間力顕微鏡を用いたナノ



メートル領域電気特性測定

第 53 回高分子討論会, 札幌市 (2004.9.15-2004.9.17)

(16) 田中 宏幸, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

高分子ナノシートを用いたルテニウム錯体-金属ナノ粒子ハイブリッド集積体の構築

第 57 回コロイドおよび界面化学討論会, 小野田市 (2004.9.9-2004.9.11)

(17) Aminuzzaman Mohammad, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

フッ素系高分子ナノシートによる表面装飾

第 57 回コロイドおよび界面化学討論会, 山口県小野田市 (2004.9.9-2004.9.11)

(18) 丹羽 広治, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

光機能性高分子ナノシートを用いた発光型ファイバーセンサーの作製

2004 年秋季第 65 回応用物理学会学術講演会, 仙台市 (2004.9.1-2004.9.4)

(19) 角 裕子, 宮下 徳治, 青木 純

反応性高分子ナノシートの固定化及び液晶配向膜への応用

第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004.5.25-2004.5.27)

(20) 河合 靖之, 青木 純, 宮下 徳治

導電性高分子 LB 膜を用いた超薄膜コンデンサの作製

第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004.5.25)

(21) 青木 純, 宮下 徳治

混合 LB 法によるポリフェニレンビニレン誘導体ナノシートの光・電子機能評価

第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004.5.25)

(22) 田中 宏幸, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

高分子ナノシートを用いた銀ナノ粒子-Ru 錯体ハイブリッド集積体の構築

第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004.5.25-2004.5.27)

(23) 三橋 雅彦, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

高分子ナノシートによるマイクロチャンネル表面装飾

第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004.5.25)

(24) 丹羽 広治, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

光機能性高分子ナノシートにより修飾されたプラスチックファイバーの発光センサーへの応用

第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004.5.25-2004.5.27)

(25) 阿部 健一, 松井 淳, 三ツ石 方也, 青木 純, 宮下 徳治

ヘテロ積層レドックス高分子超薄膜を用いた光駆動型論理演算素子の作製

第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004.5.25-2004.5.27)

(26) 松井 淳, 鈴木 敏夫, 三箇山 毅, 青木 純, 宮下 徳治

Langmuir-Blodgett 法により形成された nm 高さの樹状構造の観察

第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004.5.25-2004.5.27)

(27) 三ツ石 方也, 三橋 雅彦, Aminuzzaman Mahommod, 宮下 徳治

フッ素系高分子ナノシートによるマイクロチャンネルの表面コーティング

日本化学会第 84 回春季大会, 日本, 西宮市, (2004.3.26-2004.3.29)

(28) 三箇山 毅, 宮下 徳治, 飯田 浩史, 南後 守

光合成タンパク分子と走査プローブ技術を用いたナノバイオデバイスの構築

多元ナノ材料研究センターシンポジウム, 仙台 (2004.1.13)

(29) 丹羽 広治, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

光機能性高分子ラングミュアー・プロジェクト膜によるプラスチックファイバーの表面装飾

2003 高分子学会東北支部支部研究発表会, 山形県米沢市 (2003.11.20)

(30) 阿部 健一, 松井 淳, 三ツ石 方也, 青木 純, 宮下 徳治

レドックス高分子ナノシートを用いた光電変換素子の作製

2003 高分子学会東北支部研究発表会, 山形県米沢市 (2003.11.20)

(31) 鈴木 敏夫, 松井 淳, 三箇山 毅, 青木 純, 宮下 徳治

SPM リソグラフィを用いた高分子ナノシートへのパターンニング

2003 年高分子学会東北支部研究発表会, 山形県米沢市 (2003.11.20)

(32) 角 裕子, 宮下 徳治, 青木 純

反応性高分子ナノシートを用いた不溶性ナノコーティングフィルムの構築  
第 52 回高分子討論会, 山口市 (2003.9.24)

(33) 吉田 真介, 青木 純, 三箇山 毅, 松井 淳, 宮下徳治  
混合 LB 法により作製したポリヘキシルチオフェンナノシートの電気特性  
第 52 回高分子討論会, 山口市 (2003.9.24)

(34) 三橋 雅彦, 三ツ石 方也, 宮下 徳治  
高分子ナノ薄膜により表面装飾されたマイクロチャンネルの流れの観測  
第 52 回高分子討論会, 山口市 (2003.9.24)

(35) 田中 宏幸, 三ツ石 方也, 宮下 徳治  
高分子ナノシートをテンプレートとした無機-有機ハイブリッド集積体の構築  
第 52 回高分子討論会, 山口市 (2003.9.24)

(36) Mohammod. Aminuzzaman, Yuko Kado, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita  
immobilization of Fluorinated Polymer Langmuir-Blodgett Film on Solid Substrate  
第 52 回高分子討論会, 山口市 (2003.9.24)

(37) 三ツ石 方也, 福田 伸子, 青木 純, 宮下 徳治  
表面プラズモン励起による高分子ナノ集積体の光電変換特性  
第 64 回応用物理学会学術講演会, 福岡市 (2003.8.30)

(38) 三箇山 毅, 吉田 真介, 青木 純, 松井 淳, 宮下徳治  
アクリルアミドポリマー/導電性高分子混合 LB 膜による導電性ナノシートの作成  
第 64 回応用物理学会学術講演会, 福岡市 (2003.8.30)

(39) 三ツ石方也, 陳 勁風, 青木 純, 宮下徳治  
表面プラズモン励起による高分子ナノ集積体の光電流増幅の最適化  
第 52 回高分子年次大会, 名古屋市熱田区 (2003.5.28)

(40) 吉田 真介, 松井 淳, 青木 純, 宮下 徳治  
導電性高分子ポリアルキルチオフェンナノシートの電気特性  
第 52 回高分子年次大会, 名古屋市熱田区, (2003.5.28)

(41) 青木 純, 宍戸 雅彦, 山崎 達也, 宮下徳治  
混合 LB 法によるポリ (1,4-フェニレンビニレン) 誘導体ナノシートの作製とその光・電子機能

第 52 回高分子年次大会, 名古屋市熱田区 (2003.5.28)

(42) 三橋 雅彦, 三ツ石 方也, 宮下 徳治  
高分子ナノ薄膜によるマイクロチャンネル表面装飾に関する研究  
第 52 回高分子学会年次大会, 名古屋市熱田区 (2003.5.28)

(43) 田中 宏幸, 三ツ石 方也, 宮下 徳治  
高分子ナノシートをテンプレートとした金属ナノ組織体の構築  
第 52 回高分子年次大会, 名古屋市 (2003.5.28)

(44) 田沼 友裕, 松井 淳, 三ツ石 方也, 宮下 徳治  
光導波路分光法を用いた高分子ナノ薄膜界面における光機能性分子の特性解析  
第 52 回高分子年次大会, 名古屋市熱田区 (2003.5.28)

(45) 阿部 健一, 松井 淳, 三ツ石 方也, 宮下 徳治  
光エネルギー移動を利用した高分子 LB 膜の機能化  
第 52 回高分子年次大会, 名古屋市熱田区 (2003.5.28)

(46) Mohammod Aminuzzaman, Yuko Kado, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita  
Preparation of Fluorinated Polymer Nano-Film by Langmuir-Blodgett Technique and Its Characterization

第 52 回高分子年次大会, 名古屋市熱田区 (2003.5.28)

(47) 鈴木 敏夫, 青木 純, 宮下 徳治  
AFM リソグラフィーによる高分子 LB 膜の微細描写  
第 52 回高分子年次大会, 名古屋市熱田区 (2003.5.28)

(48) 三橋 雅彦, Mohammod Aminuzzaman, 三ツ石 方也, 宮下 徳治  
高分子ナノシートによるマイクロ流体デバイス表面装飾  
化学系 9 学協会連合東北地方大会, 福島市 (2003.10.12)

(49) 三ツ石 方也, 田沼 友裕, 松井 淳, 宮下 徳治

光導波路分光法による高分子ナノシート中のアゾベンゼンの配向評価  
平成 15 年度化学系 9 学協会連合東北地方大会, 福島市 (2003.10.12)

(50) Mohammad Aminuzzaman, Yuko Kado, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita  
Spreading Behavior of Fluorinated Polymer Monolayer and Characterization of Its Langmuir-Blodgett Films

第 2 回多元物質科学研究所研究発表会, 仙台市 (2003.1.15)

(51) 三ツ石 方也, 田中 宏幸, 宮下徳治

高分子 Langmuir-Blodgett 膜による金ナノ粒子の吸着制御

2002 年多元物質科学研究所反応研棟若手交流講演会, 宮城県仙台市 (2002.12.6)

(52) モハマド・アミヌザマン, 角 裕子, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

Spreading Behavior of Poly(N-1H,1H-pentadecafluorooctylmethacrylamide) Monolayer and Characterization of Its Langmuir-Blodgett Films

2002 年高分子学会東北支部研究発表会, 宮城県仙台市 (2002.11.20)

(53) 吉田 真介, 青木 純, 宮下 徳治

LB 膜を用いた導電性高分子ポリアルキルチオフェンナノ薄膜の作製

2002 年高分子学会東北支部研究発表会, 宮城県仙台市, (2002.11.20)

(54) 角 裕子, 青木 純, 宮下 徳治

LB 膜による不溶性ナノコーティングフィルムの構築とその評価

化学系 7 学協会連合東北地方大会, 青森県弘前市 (2002.10.5)

(55) 角 裕子, 青木 純, 宮下 徳治

反応性高分子 LB 膜を用いた不溶性ナノコーティングフィルムの構築と評価

第 51 回高分子討論会, 福岡県北九州市 (2002.10.2)

(56) 三ツ石 方也, 菊地 慎二, 田沼 友裕, 松井 淳, 宮下 徳治

高分子ナノ集積体による微小共振器の発光特性

第 51 回高分子討論会, 福岡県北九州市 (2002.10.2)

(57) 田中 宏幸, 三ツ石 方也, 宮下 徳治

高分子ナノシートをテンプレートとした無機・有機ハイブリット複合体の構築

第 51 回高分子討論会, 福岡県北九州市 (2002.10.2)

(58) 田沼 友裕, 松井 淳, 三ツ石 方也, 宮下 徳治  
光導波路型分光法による高分子ナノ薄膜界面におけるアゾベンゼンの光スイッチング挙動

第 51 回高分子討論会, 福岡県北九州市 (2002.10.2)

(59) ユーリオノ・ブディアント, 青木 純, 宮下徳治  
フッ素系高分子 LB 膜の誘電特性

第 51 回高分子討論会, 福岡県北九州市 (2002.10.2)

(60) 松井 淳, 三ツ石 方也, 青木 純, 宮下 徳治  
ヘテロ積層高分子 LB 膜における光誘起電子移動を利用したナノデバイスの構築

第 51 回高分子討論会, 福岡県北九州市 (2002.10.2)

(61) 青木 純, 吉田 真介, 齋藤 崇, Sander V. O. Smits, 宮下 徳治  
ポリアルキルチオフェン/N-ドデシルアクリルアミドポリマー混合 LB 膜の導電特性

第 51 回高分子討論会, 福岡県北九州市 (2002.10.2)

(62) 松井 淳, 三ツ石 方也, 青木 純, 宮下 徳治  
高分子 LB 膜層間での光誘起電子移動を利用した光ナノデバイスの作製

日本化学会第 82 回秋季大会, 豊中市 (2002.9.25)

(63) 青木 純, 齋藤 崇, Sander V. O. Smits, 宮下 徳治  
ポリアルキルチオフェン/N-ドデシルアクリルアミドポリマー混合 LB 膜の作製と導電性評価

日本化学会第 82 回秋季大会, 豊中市 (2002.9.25)

(64) 三ツ石 方也, 田中 宏幸, 宮下 徳治  
金ナノ粒子と高分子ナノシートによる無機・有機ハイブリット薄膜の作製

第 63 回応用物理学会学術講演会, 新潟市 (2002.9.24)

(65) 吉田 真介, 高橋 政志, 小林 光一, 宮下 徳治  
高分子 LB 膜への色素導入とその構造評価

第 55 回コロイドおよび界面化学討論会, 仙台市 (2002.9.12)

(66) 田中 宏幸,三ツ石 方也, 宮下 徳治  
高分子 LB 膜による金ナノ粒子の配列制御  
第 55 回コロイドおよび界面化学討論会, 仙台市 (2002.9.12)

(67) 三ツ石 方也, 陳 勁風, 青木 純, 宮下 徳治  
三重項-三重項エネルギー移動を利用した高分子ナノ集積体の光電流増進  
2002 年光化学討論会, 京都市 (2002.9.11)

### 3. 国際 招待講演

(1) Tokuji Miyashita  
Studies on Polymer Nano-organized Assemblies Containing Functional Metal Complexes  
11th International SPACC-CSJ Symposium, Japan, Osaka (2004.11.19-2004.11.21)

(2) Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita  
Visualization of nano-confined area with polymer nano-sheets  
International workshop on Molecular Imaging for Interdisciplination Research, Japan, Sendai  
(2004.11.8-2004.11.9)

(3) Tokuji Miyashita  
Molecular Nano-Devices based on Polymer Nano-sheet  
International Workshop on Organic Nano-Materials, Korea, Seoul (2004.2.12)

(4) Tokuji Miyashita, Tiesheng Li, Masaya Mitsuishi  
A New Type of Lithography Materials with Polymer Langmuir-Blodgett Films  
RedTech Asia'03, Japan, Yokohama (2003.12.9)

(5) Tokuji Miyashita  
Fabrication of hybrid nano-materials with polymer nano-sheet and nano-particles  
10th International SPACC Symposium, New Zealand, Auckland, (2003.11.24)

(6) Tokuji Miyashita  
Fabrication of Molecular Nano-devices using Polymer Langmuir-Blodgett Films  
第 9 回日本-ベルギー高分子科学シンポジウム, Japan, Osaka, (2003.11.9)



(7) Tokuji Miyashita

Nano-Functionalization of Solid Surfaces with Polymer Langmuir-Blodgett Nano-Sheets  
Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials, Hungary, Balatonfured, (2003.10.5)

(8) Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita

Photodiode and Optical Logic Gates Based on Polymer nano-sheets  
Korea-Japan Joint Forum 2003, Korea, Busan (2003.9.28)

(9) Tokuji Miyashita

Photo functional nano-devices based on Polymer nano-sheets  
ESPAT, Japan, Tokyo (2003.9.8)

(10) Yuko Kado, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita

Fabrication of Functional Surface Using Polymer Nano-Sheets  
9th International Conference on Composite Interface, China, Jinjiang, (2002.8.8)

#### 4. 国際 一般講演

(1) Miki Ishifuji, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita

Second Harmonic Generation from Hetero-Deposited Polymer Nanosheets  
International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 (ICOPE2005) & The 8th  
International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'8), Japan, Matsushima  
(2005.3.7-2005.3.11)

(2) Jun Matsui, Yoshitaka Sato, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita

Impedance Modulation of Polymer Nanosheet Capacitor by Light Irradiation  
International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 (ICOPE2005) & The 8th  
International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'8), Japan, Matsushima  
(2005.3.7-2005.3.11)

(3) Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita

Molecular Logic Gates with Polymer Nanosheets Assemblies  
MRS Fall Meeting, America, Boston, (2004.11.29-2004.12.3)

(4) Masaya Mitsuishi, Hiroyuki Tanaka, Tokuji Miyashita

Luminescence Properties of Hybrid Polymer Nanosheets with Metal Nanoparticles

ASIANANO 2004, China, Beijing (2004.11.24-2004.11.28)

(5) Masaya Mitsuishi, Hiroyuki Tanaka, Tokuji Miyashita

Preparation of Hybrid Nanoassemblies with Metal Nanoparticle and Polymer Nanosheets

2004 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience “Photochemistry and Nanotechnology”, Korea, Daejeon (2004.11.20-2004.11.23)

(6) Masaya Mitsuishi, Koji Niwa, Tokuji Miyashita

Fiber Optic Sensors Based on Luminescent Polymer Nanosheets

KJF2004, Japan, Okinawa (2004.11.3-2004.11.6)

(7) Masaya Mitsuishi, Koji Niwa, Tokuji Miyashita

Fiber Optic Sensors Based on Luminescent Polymer Nanosheets

KJF2004, Japan, Okinawa (2004.11.3-2004.11.6)

(8) Masaya Mitsuishi, Koji Niwa, Tokuji Miyashita

Fiber Optic Sensors Based on Luminescent Polymer Nanosheets

KJF2004, Japan, Okinawa (2004.11.3-2004.11.6)

(9) Takeshi Mikayama, Kouji Iida, Tokuji Miyashita Mamoru Nango

Electron Transfer Mediated by Photosynthetic Reaction Center Proteins Between Two Chemical-Modified Metal Electrodes

KJF2004, Japan, Okinawa (2004.11.3-2004.11.6)

(10) Yuko Kado, Tokuji Miyashita

Preparation of 3-D Nanostructures Using Reactive Polymer Nanosheets

第 2 回 21 世紀 COE「大分子複雑系未踏化学」国際シンポジウム, Japan, Sendai (2004.11.22-2004.11.23)

(11) Hiroyuki Tanaka, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita

Fabrication of Hybrid Nanoassemblies with Ruthenium Complex and Metal Nanoparticles Using Polymer Nanosheets

第 2 回 21 世紀 COE「大分子複雑系未踏化学」国際シンポジウム, Japan, Sendai (2004.11.22-2004.11.23)

- (12) Kenichi Abe, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita  
Photoelectric Device Using Redox Polymer Nano-Sheets Assemblies  
11th International SPACC-CSJ Symposium, Japan, Osaka (2004.11.19-2004.11.21)
- (13) Hiroyuki Tanaka, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita  
Construction of Hybrid Nanoassemblies with Ruthenium Complex and Metal Nanoparticles  
Using Polymer Nanosheets  
11th International SPACC-CSJ Symposium, Japan, Osaka (2004.11.19-2004.11.21)
- (14) Tokuji Miyashita  
Photofunctional Supramolecular Systems Based on Polymer Nano-Sheets  
2nd IUPAC International Symposium on Macro- and Supra-molecular Architecture and  
Materials (MAM-04): Functional and Nano-systems, USA, Montana (2003.6.13-2003.6.17)
- (15) Masaya Mitsuishi, Masahiko Mihashi, T. Miyashita  
Visualization of Water Flow in Microchannels Covered with Polymer Nanosheets  
MOSAIC International Workshop, Japan, Tokyo (2003.11.11)
- (16) Jun Matsui, Jifnfeng Chen, Shinji Kikuchi, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita  
Luminescent Polymer Nanosheets for Oxygen and Temperature Sensing  
MOSAIC International Workshop, Japan, Tokyo (2003.11.11)
- (17) Kenichi Abe, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita  
Tailor-made control of fluorescence in an array of polymer nano-sheets for optical memory  
application  
Korea-Japan Joint Forum2003, Korea, Busan (2003.9.28)
- (18) Yuko Kado, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita  
Preparation of Insoluble Nanocoating Films Using a Reactive Polymer Nanosheet  
Korea-Japan Joint Forum2003, Korea, Busan, (2003.9.28)
- (19) Hiroyuki Tanaka, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita  
Controlled Adsorption of Gold Nanoparticles onto Polymer Nanosheets  
Korea-Japan Joint Forum2003, Korea, Busan, (2003.9.28)

- (20) Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita  
Photodiode and Optical Logic Gates Based on Polymer nano-sheets  
Korea-Japan Joint Forum2003,Korea,Busan,(2003.9.28)
- (21) 三ツ石 方也, 菊地 慎二, 田沼 友裕, 松井 淳, 宮下 徳治  
光導波路法による高分子ナノ集積体微小共振器の最適化  
平成 14 年度多元研国際ミニシンポジウム, Japan, Seadai (2003.1.17)
- (22) Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita  
Optical Logic Operation based on Polymer LB film Assembly  
IUPAC Polymer Conference 2002,Japan,Kyoto (2002.12.2)
- (23) Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita  
Optical Logic Operation Based on Polymer LB Film Assembly  
19th IUPAC Symposium on Photochemistry, Hungary, Budapest (2002.7.19)
- (24) Yuko Kado, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita  
Nano-Surface Modification Using Polymer Langmuir-Blodgett Films  
IUPAC Polymer Conference 2002, Japan, Kyoto (2002.12.2)
- (25) Atsushi Aoki, Takashi Saito, Sander V.O. Smits, Tokuji Miyashita  
Electrical Conductivity Polyhexylthiophene Langmuir-Blodgett Films  
IUPAC Polymer Conference 2002,Japan,Kyoto (2002.12.2)
- (26) Yuliono Budianto, Atsushi Aoki, and Tokuji Miyashita  
Dielectric Characterization of Alkylacrylamide Polymer LB Films for Molecular Capacitor  
IUPAC Polymer Conference 2002,Japan,Kyoto,(2002.12.2)
- (27) Masaya Mitsuishi, Hiroyuki Tanaka, Tokuji Miyashita  
Controlling Gold Nanoparticles with Polymer Langmuir-Blodgett Films  
IUPAC Polymer Conference 2002,Japan,Kyoto (2002.12.2)
- (28) Yuko Kado, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita  
Nano-Surface Modification Using Reactive Polymer Langmuir-Blodgett Films  
Asia NANO,Japan,Tokyo,(2002.11.27)

(29) Tomohiro Tanuma, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita  
Photoisomerization of Azobenzene in Polymer Nanofilm Study by Waveguide Spectroscopy  
Korea-Japan Joint Forum2002,Japan,Sendai (2002.10.22)

(30) Masaya Mitsuishi, Jinfeng Chen, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita  
Photocurrent Generation with Triplet-Triplet Energy Transfer Cascade in Polymer Langmuir-  
Blodgett Films  
Korea-Japan Joint Forum2002,Japan,Sendai (2002.10.22)

### (3) 出版物

#### (1) 宮下 徳治

高分子ナノシートを用いたボトムアップナノテクノロジー分子系ナノデバイスを目指して-

ポリマーフロンティアー21 シリーズ最新高分子による表面機能設計, 19, 87-140  
(2003).

#### (2) 宮下 徳治

分子系ナノデバイスを目指した高分子組織体  
先端化学シリーズ 1, 274-279 (2003).



## 5. 研究成果

### 5. 1. 高分子ナノシートを用いた光駆動型論理演算素子の開発

フェナンスレン (Phen)、アントラセン (An)、ジメチルアニリン (DMA) およびジニトロベンゾイル (DNB) をそれぞれ有する 4 種類の高分子 LB 膜 (図 1) を組み合わせ、光駆動型論理演算素子の提案および作製を行った。Phen 層と An 層はそれぞれ、300nm 以下、320nm 以上に吸収スペクトルを持ち、それぞれを独立に励起することが可能である。そこで、Phen 層と DNB 層お

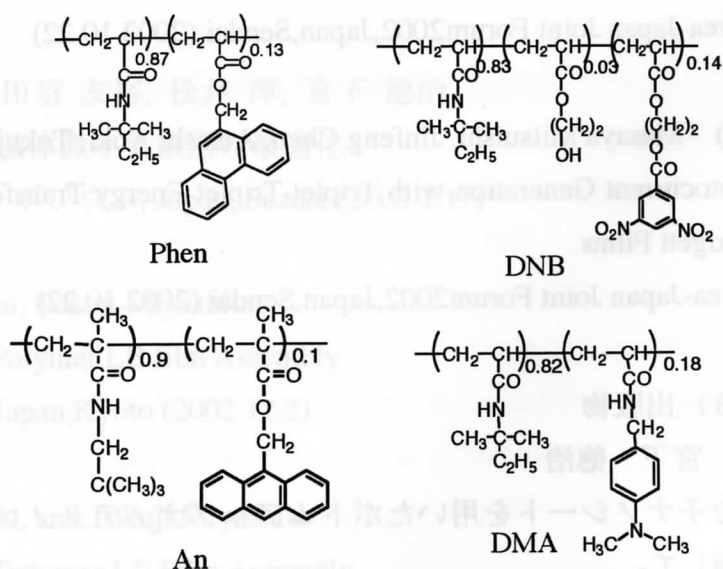
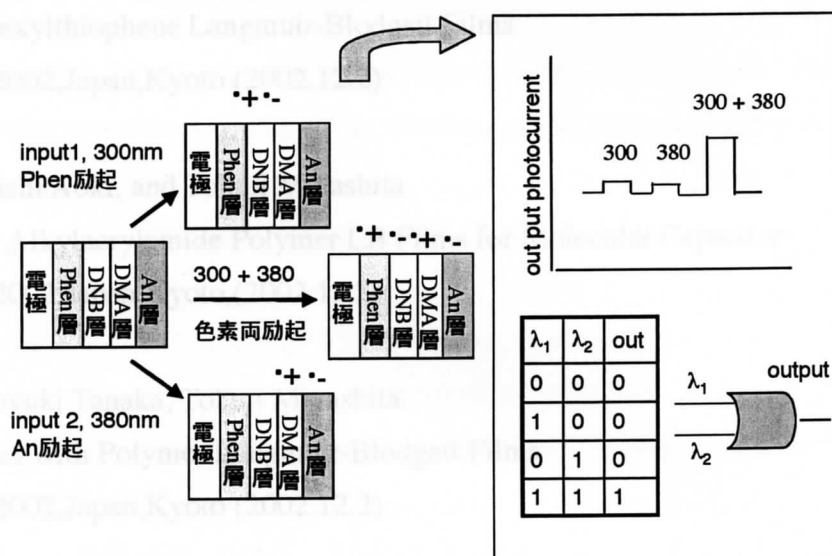


図 1 光駆動型論理演算素子に用いられた高分子ナノシートの化学構造

よび An 層と DNB 層を組み合わせ (各層 2 層)、蛍光測定を行ったところ、Phen 層、An 層とも発光が効率よく消光されることが分かった。いずれの高分子ナノシートについても 1 層あたりの膜厚は 1nm 程度であり、吸収スペクトルと発光スペクトルに重なりが見られないことから、積層体の層間で高効率な光誘起電子移動が起こっていることが示唆される。また、この場合、Phen 層と DNB 層では DNB が電子アクセプターとして、また An 層と DMA 層では DMA 層が電子ドナーとして寄与していると考えられる。そこで、Phen 層 (300nm) と An 層 (380nm) 二波長の光信号を入力、光誘起電子移動に伴う光電流を出力とした AND 型論理演算素子の新規なデザインを提案した (図 2)。

図 2 高分子ナノシート集積体による光駆動型 AND 回路の概念



ここでは光誘起電子移動の方向を同一方向にしている。その特性を 3 極式の電気化

学セルを用いて評価したところ、Phen 層の励起により約 70pA の光電流値、An 層の励起により同様に約 70pA の光電流値を観測した。さらに二波長同時に励起をしたところ、190pA の光電流が観測された。High 応答と一波長励起の Low 応答の出力比が約 3 倍の応答特性を得ることができた。

5. 2. 高分子ナノシートによる自在ナノコーティング反応性基としてすぐれた脱離基であるスクシニル基を有するモノマーを用い、N-ドデシルアクリルアミドとの共重合体を合成した。これとジアミン化合物（DADOO）との高分子反応により側鎖の末端にアミノ基を有する共重合体（pDDA-DADOO）を得た（図 3）。蛍光プローブとして知られている FITC を pDDA-DADOO 高分子ナノ薄膜に固定化することにより発光型の pH センサー膜への応用が可能であ

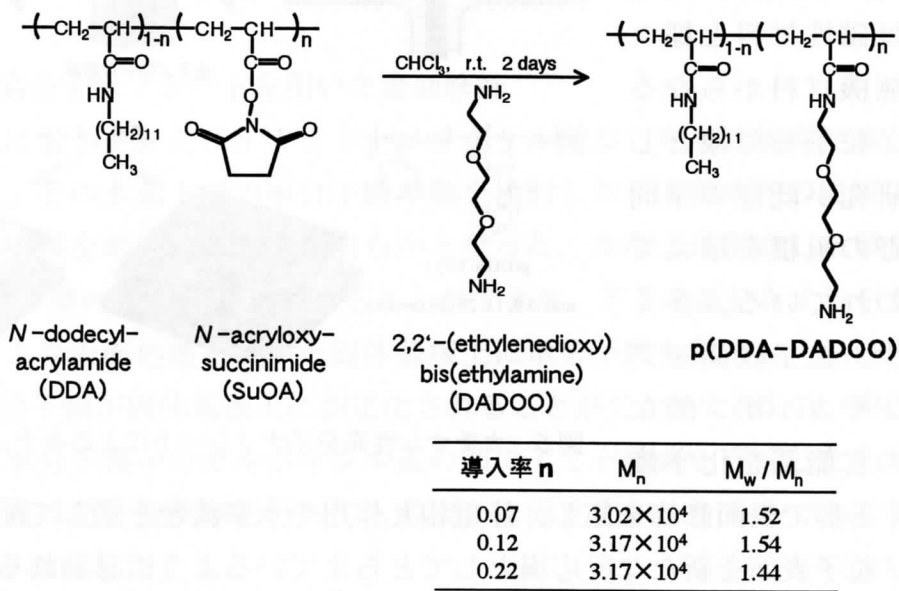


図 3 反応性高分子ナノシート p(DDA-DADOO)の合成とそのキャラクター化

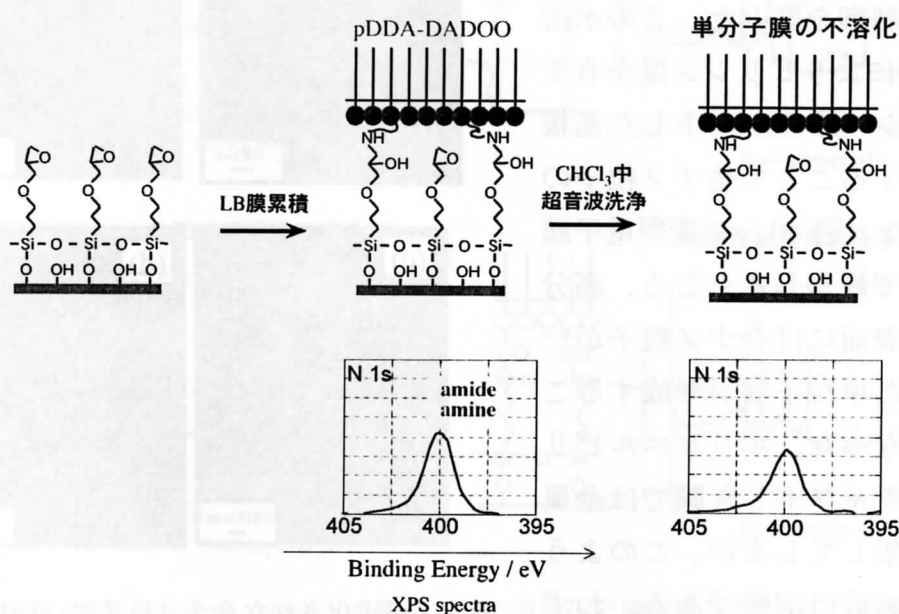


図 4 反応性高分子ナノシートの固定化



ることを示した。またシリコンウェハー上に固定化したエポキシド末端の自己組織化膜と p(DDA-DADOO)ナノ薄膜との間の化学反応を利用し、耐溶剤性にすぐれたナノコーティングを行うことに成功した(図 4)。

5. 3. 高分子ナノシートと金属ナノ粒子によるハイブリッド組織体の構築

金、銀などの金属あるいはシリカ、TiO<sub>2</sub>などの半導体、最近では磁性材料と様々な無機材料からなるナノ粒子を対象とした研究が既存の学問分野の垣根を越えて行われている。多くはナノ粒子表面をアミンやカルボン酸などの官能基を化学修飾する形で表面修飾を施し、静電相互作用や水素結合を通して配列を制御したり、ナノ粒子表面を新たな反応場としてとらえているように思われる。我々はクエン酸を用いた還元法により作製した金ナノ粒子を特別な表面修飾することなしに使用し、高分子ナノシートによる金ナノ粒子の配列制御を試みた。この水溶液中に LB 法によりピリジン環を有する高分子ナノシートをコートした基板を数時間放置することで金ナノ粒子の固定化を行った(図 5)。走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、高分子ナノシート表面には金ナノ粒子が一樣に分散された単粒子層が形成することが明らかとなった。ポリビニルピリジンを基材にキャストした膜では金属ナノ粒子が凝集してしまい、このような均一な層の形成は困難である。わずか 1.8 nm の厚さの高分子ナノシートに

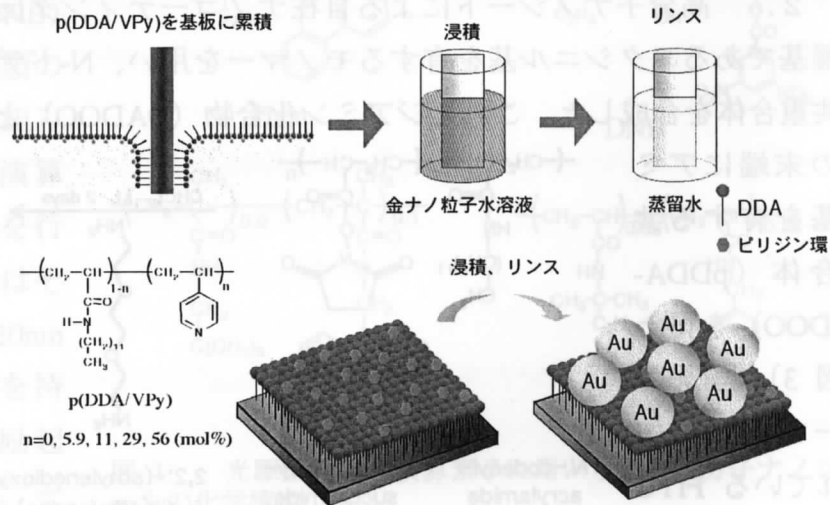


図 5 カチオン性高分子ナノシートによる金ナノ粒子の固定化

飾する形で表面修飾を施し、静電相互作用や水素結合を通して配列を制御したり、ナノ粒子表面を新たな反応場としてとらえているように思われる。我々はクエン酸を用いた還元法により作製した金ナノ粒子を特別な表面修飾することなしに使用し、高分子ナノシートによる金ナノ粒子の配列制御を試みた。この水溶液中に LB 法によりピリジン環を有する高分子ナノシートをコートした基板を数時間放置することで金ナノ粒子の固定化を行った(図 5)。走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、高分子ナノシート表面には金ナノ粒子が一樣に分散された単粒子層が形成することが明らかとなった。ポリビニルピリジンを基材にキャストした膜では金属ナノ粒子が凝集してしまい、このような均一な層の形成は困難である。わずか 1.8 nm の厚さの高分子ナノシートに

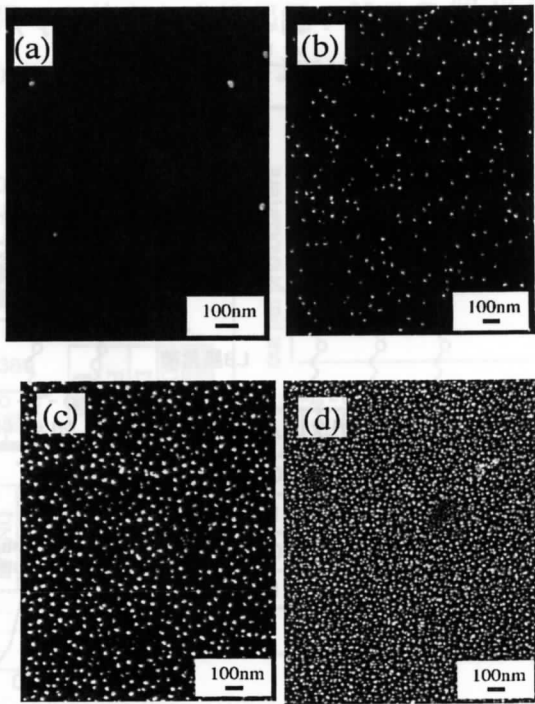


図 6 固定化された金ナノ粒子の SEM 像 (a) pDdA, (b) VPy 6%, (c) VPy 11%, (d) VPy 29%.

よってはじめて金ナノ粒子の単粒子層の形成が可能になるともいえる。面白いことに金ナノ粒子が吸着することによる被覆率は高分子ナノシート中の VPy の導入率に依存した (図 6)。しかもいずれの表面においても金ナノ粒子は平面に一様に分散していることが明らかとなった。さらにフォトマスクを介した紫外光照射により高分子ナノシートに微細パターンを転写したところ、金ナノ粒子は未照射部分にのみ選択的に固定化されることが明らかとなった。LB 法を用いて金ナノ粒子単粒子層を規則正しく積層できることから三次元的に自在に金ナノ粒子・高分子ナノシートのハイブリッドナノ薄膜の構築が可能である。

5. 4. フッ素系高分子ナノシートを用いた表面修飾

フッ化炭素を側鎖にもつメタクリルアミドとメタクリル酸からなる両親媒性高分子共重合体を合成し、その水面上での単分子膜挙動を検討した。下部水相の温度によらず、安定な単分子膜を形成することが明らかとなった。水面上に形成した単分子膜は固体基板の上に Y 型の LB 膜を作製することができた。アミノ基を有するシランカップリング剤により表面処理を行った固体基板の上に単分子膜を累積し、熱処理を行ったところ、単分子膜が固体基板の上に固定化されることが分かった(図 7)。固体表面上のアミノ基と単分子膜中のカルボキシル基の間でアミド結合を形成したためと考えられる。この膜は超音波洗浄を行っても基板上に固定化されたままであることを接触角測定により確認した。

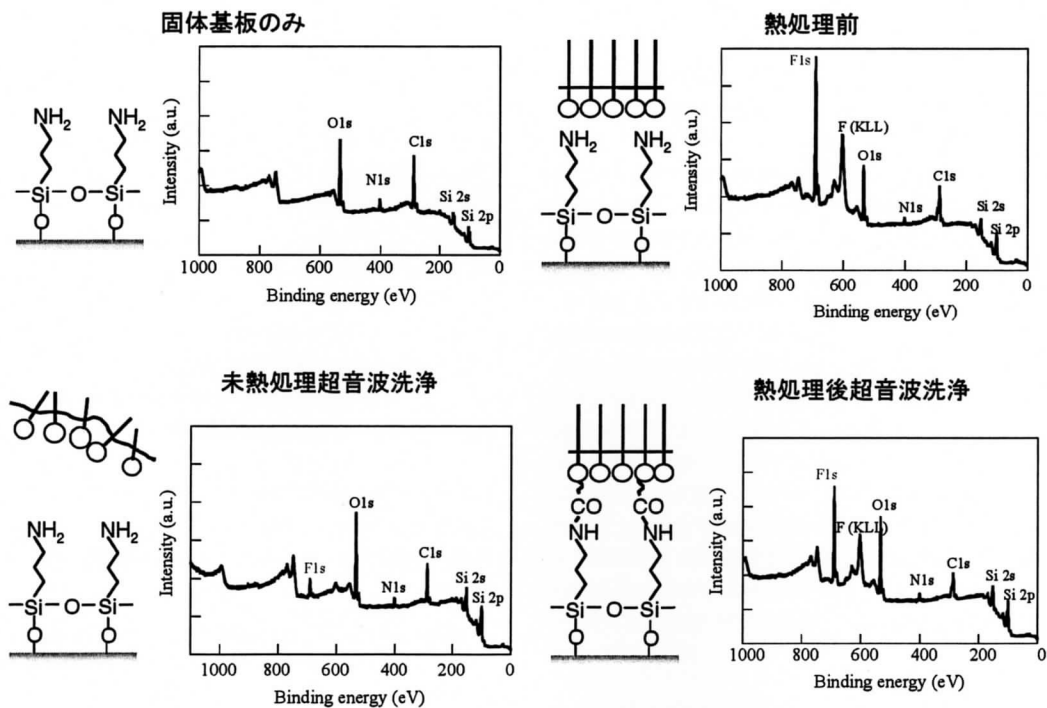


図 7 フッ素系高分子ナノシートの基板上への固定化に関する XPS による考察

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。